Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Würzburg.

Zur Kenntniss des Diketohydrindens;
von *Wilhelm Wislicenus* und *Fritz Reitzenstein*¹⁾.

Das Diketohydrinden,

ist von W. Wislicenus²⁾ aus den Estern der Phtalsäure und Essigsäure dargestellt und zum Theil in Gemeinschaft mit A. Kötze³⁾ eingehender untersucht worden. Das interessante Verhalten dieses Ketons ladet zu immer neuen Versuchen ein und ist auch die Veranlassung zu der nachstehenden Arbeit gewesen. Vor Allem galt es, die Constitution eines merkwürdigen Condensationsproductes aufzuklären, das beim Erhitzen des Diketohydrindens oder Kochen mit Wasser nach folgender Gleichung entsteht:

Es ist ausgezeichnet durch die prachtvolle Farbe seiner Metallverbindungen. In Natronlauge z. B. löst es sich beim Erwärmen mit so intensiver rothvioletter Farbe, dass man einen phenolphthaleinähnlichen Körper in der Hand zu haben glaubt. Ein ähnliches Condensationsproduct giebt, wie es scheint, der Acetonoxalester von Claisen⁴⁾.

Wir nennen das Condensationsproduct des Diketohydrindens „Anhydrobisdiketohydrinden“⁵⁾. Die Constitution desselben ist

¹⁾ Inaug.-Dissert., Würzburg 1892.

²⁾ Diese Annalen **246**, 347.

³⁾ Diese Annalen **252**, 72.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 128.

⁵⁾ Roscoe-Schorlemmer's ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie führt den Körper unter der Bezeichnung „Bidiketohydrinden“ auf.

noch nicht mit völliger Sicherheit festgestellt, es ist jedoch durch die neuen Beobachtungen sehr wahrscheinlich geworden, dass die von W. Wislicenus und A. Kötze⁶⁾ aufgestellte Formel

richtig ist.

I. Versuche mit Diketohydrinden.

1. Diketohydrinden und Diazobenzol, Triketohydrinden- *β*-Phenylhydrazon.

5 g Diketohydrinden wurden in möglichst wenig verdünnter Natronlauge gelöst, mit Natriumacetat und einer aus der berechneten Menge Anilin frisch bereiteten Lösung von Diazobenzolchlorid versetzt. Sofort bildete sich ein rothbrauner Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen in heissem absolutem Alkohol gelöst wurde. Die filtrirte Lösung, in der Hitze mit Wasser bis zur bleibenden Trübung vermischt, gab beim Abkühlen orangegelbe, prismatische Kryställchen, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein waren. Ausbeute 3 g. Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse über diese Reaction wird hier nicht *Benzolazodiketohydrinden*,

sondern

Triketohydrinden-β-Hydrazon,

entstehen. Der Körper schmilzt bei 190°, ist in Aether und Alkohol ziemlich leicht löslich, in Wasser fast unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe. Ein Tropfen Eisenchloridlösung verändert diese Farbe nicht.

⁶⁾ Diese Annalen **252**, 79.

Kaliumbichromat erzeugt dagegen eine tiefblaue Färbung, die rasch in ein sehr intensives Rothviolett übergeht. In heisser concentrirter Salzsäure löst sich die Substanz ohne Veränderung auf. Natronlauge löst sie gleichfalls und zwar in der Kälte, Soda-lösung erst beim Erwärmen. Die alkalischen Lösungen sind gelbroth und scheiden beim Ansäuern die unveränderte Substanz wieder aus.

0,0982 g gaben 0,2628 CO₂ und 0,0401 H₂O.

0,0794 g „ 7,8 ccm Stickstoff bei 13° und 744 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	Gefunden
C	72,0	72,0
H	4,0	4,5
N	11,2	11,4

Versetzt man eine Lösung der Substanz in etwas weniger als der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge mit Aether, so fällt eine rothgelbe Natriumverbindung aus, die mit Aether gewaschen und bei 107° getrocknet, die Zusammensetzung C₁₅H₉N₂O₂Na hat (gefunden 8,6 statt der berechneten 8,5 pC. Natrium). Aus ihrer wässrigen Lösung wird durch Kohlensäure die ursprüngliche Substanz wieder gefällt.

2. *Benzyliden-diketohydrinden und Phenylhydrazin.*

A. Kötzie⁷⁾ hat durch Erwärmen von Diketohydrinden und Benzaldehyd das Benzylidendiketohydrinden dargestellt. Stellt man seine Formel neben die oben aufgestellte des Anhydrobisdiketohydrindens:

Benzylidendiketohydrinden

Anhydrobisdiketohydrinden,

so tritt eine gewisse Analogie zwischen beiden zu Tage. Ist die angegebene Formel des Anhydrobisdiketohydrindens aber richtig, so muss die Analogie auch in dem Verhalten der beiden

⁷⁾ Diese Annalen **252**, 75.

Körper hervortreten. Natürlich kann dies nur in beschränkter Weise der Fall sein; die Alkalilöslichkeit des Anhydrobisdiketohydrindens z. B. darf man beim Benzylidendiketohydrinden nicht erwarten. Eine höchst auffallende Aehnlichkeit zeigt sich nun in der That in dem Verhalten der beiden Substanzen gegen Phenylhydrazin. *Beide werden durch Phenylhydrazin gespalten.* Aus Benzylidendiketohydrinden entstehen dabei die Phenylhydrazone von Diketohydrinden und Benzaldehyd:

Beim Anhydrobisdiketohydrinden können nur Phenylhydrazone des Diketohydrindens entstehen (s. u.).

Diese spaltende Wirkung des Phenylhydrazins wird vermuthlich ganz allgemein bei den Condensationsproducten von Aldehyden oder Ketonen mit β -Diketonen oder β -Ketonsäureestern, d. h. bei den Substanzen mit der Atomgruppierung

zu beobachten sein. Dass Benzylidenacetessigester diese Reaction zeigt, geht aus einer gelegentlichen Bemerkung von Ludwig Knorr und Albert Blank⁸⁾ hervor: „Bei einem Versuche, bei welchem das Reactionsgemisch (Benzylidenacet-

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 932.

essigester und Phenylhydrazin) einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt worden war, erhielten wir ausschliesslich Benzylidenphenylhydrazin“ (anstatt des „Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäureesters“).

Erster Versuch. (Entsprechend der ersten Gleichung.) Benzylidendiketohydrinden wurde in Alkohol gelöst und mit einer zwei Molekülen entsprechenden Menge Phenylhydrazin versetzt. Nach längerem Stehen wurde die filtrirte alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, wodurch ein rothbrauner Niederschlag entstand. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol verwandelte er sich in gelbe, prismatische Kryställchen, die rasch eine röthliche Farbe⁹⁾ annahmen und bei 153° schmolzen. In concentrirter Schwefelsäure löste sich das Product mit gelber Farbe; durch einen Tropfen Eisenchloridlösung wurde intensive Grünfärbung hervorgerufen. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wurde der Geruch nach Benzaldehyd deutlich wahrnehmbar. Es sind dies die Eigenschaften des Benzaldehydphenylhydrazons (oder Benzylidenphenylhydrazins). Das Product wurde schliesslich analysirt.

0,1528 g gaben 0,4460 CO₂ und 0,0919 H₂O.

0,2029 g „ 26 ccm Stickstoff bei 18° und 747 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₂ N ₂	
C	79,6	79,6
H	6,1	6,6
N	14,3	14,5

Das zweite Product dieses Versuches musste das Monophenylhydrazon¹⁰⁾ des Diketohydrindens sein; dieses nicht ganz leicht zu reinigende Product wurde nicht isolirt.

⁹⁾ Benzaldehydphenylhydrazon färbt sich nach E. Fischer (diese Analen **190**, 134) an der Luft roth. Es scheint, dass auch das Licht eine wesentliche Rolle bei der Rothfärbung spielt. Die Färbung tritt nur oberflächlich auf und verschwindet im Dunkeln allmählich wieder. Krystalle, die durch Mutterlange von der Luft abgeschlossen sind, färben sich auch am Licht nicht.

¹⁰⁾ Diese Annalen **246**, 353.

Zweiter Versuch. (Entsprechend der zweiten Gleichung.) Benzylidendiketohydrinden wurde in Alkohol gelöst und mit der drei Molekülen entsprechenden Menge Phenylhydrazin einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung gab beim Versetzen mit Wasser und etwas Essigsäure einen gelblichen Niederschlag, der aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Substanz hatte dann die Form dünner Krystallnadelchen, die sich am Lichte fleischroth bis ziegelroth färbten. Der Schmelzpunkt $170,5^{\circ}$ und die intensiv blaugrüne Farbe, die Eisenchlorid einer Lösung der Substanz in concentrirter Schwefelsäure ertheilt, sind Eigenschaften des Diketohydrinden-diphenylhydrazons¹¹⁾. Dass dieses in der That gebildet war, zeigt die Analyse.

0,1425 g gaben 0,4034 CO₂ und 0,0735 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₁ H ₁₈ N ₄	
C	77,3	77,3
H	5,5	5,7

Die Mutterlaugen, aus denen sich dieser Körper ausgeschieden hatte, gaben bei weiterem Wasserzusatz Benzaldehydphenylhydrazon.

II. Untersuchungen über Anhydrobisdiketohydrinden.

Die früheren Untersuchungen¹²⁾ haben ergeben, dass dieses Condensationsproduct des Diketohydrindens die Zusammensetzung C₁₈H₁₀O₃ hat. Es giebt eine rothe Kaliumverbindung C₁₈H₉O₃K und zwei Bromderivate, C₁₈H₉O₃Br und C₁₈H₈O₃Br₂.

1. Molekulargewicht des Anhydrobisdiketohydrindens.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes durch die Gefrierpunktserniedrigung bot wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in Wasser, Eisessig und Benzol grosse Schwierig-

¹¹⁾ Diese Annalen **252**, 73.

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 594; diese Annalen **252**, 76.

keiten. Es gelang dann durch Anwendung von Phenol als Lösungsmittel, eine brauchbare Bestimmung im Beckmann'schen Apparat auszuführen.

0,1160 g in 15,46 g Phenol gelöst, erniedrigten den Gefrierpunkt um $0,20^{\circ}$.

Berechnet für	Gefunden
$C_{18}H_{10}O_3$	
Molekulargewicht 274	262,5

Die Richtigkeit der Formel $C_{18}H_{10}O_3$ ist dadurch bewiesen.

2. Metallverbindungen des Anhydrobisdiketohydrindens.

Die prachtvoll rothe Farbe, mit der sich Anhydrobisdiketohydrinden in Kali- oder Natronlauge löst, wird durch einen Ueberschuss von Alkali nicht zerstört. Die rothe Kaliumverbindung ist schon früher (a. a. O.) beschrieben.

Natriumverbindung, $C_{18}H_9O_3Na$. Anhydrobisdiketohydrinden wurde in etwas weniger als der berechneten Menge reiner Natronlauge gelöst, die Lösung filtrirt und eingedampft. Der Rückstand wurde in heissem Alkohol gelöst, wobei eine kleine Menge eines gelblichen, in Natronlauge unlöslichen Körpers zurückbleibt; die alkoholische Lösung wird abermals verdampft, der Rückstand mit Alkohol zu einem Brei verrührt und abgesaugt. Diese Behandlungsweise wurde mehrmals wiederholt. Schliesslich hinterblieb die reine Natriumverbindung als sehr dunkles, braunrothes Pulver.

I. 0,1909 g gaben 0,0448 Na_2SO_4 .

II. 0,1401 g „ 0,0346 Na_2SO_4 .

	Berechnet für $C_{18}H_9O_3Na$	Gefunden	
		I.	II.
Na	7,8	7,6	8,0

Aus der rothen Lösung der Natriumverbindung wird schon durch Kohlensäure wieder Anhydrobisdiketohydrinden gefällt. Letzteres zeigt also nur schwach saure Eigenschaften, wie die β -Diketone. Um die Wirkung *überschüssiger* Natronlauge zu untersuchen, werde in einem zweiten Versuch Anhydrobisdiketo-

hydrinden mit etwas mehr als zwei Molekülen reiner Natronlauge zusammengebracht, die Lösung verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und letztere Lösung wieder verdampft. Der dabei hinterbleibende Rückstand wird mit Wasser zum Brei verrührt, abgesaugt und dies Verfahren mehrmals wiederholt. Schliesslich wurde dieselbe Natriumverbindung erhalten.

I. 0,1988 g gaben 0,0477 Na_2SO_4 .

II. 0,2485 g „ 0,0601 Na_2SO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$	Gefunden	
		I.	II.
Na	7,8	7,8	7,8

Es zeigt sich also, dass Anhydrobisdiketohydrinden bei der Behandlung mit Natronlauge nur *ein* Wasserstoffatom gegen Natrium austauschen kann.

Die *Calciumverbindung*, $(\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Ca}$, kann aus der Lösung der Natriumverbindung durch Chlorcalcium gefällt werden. Sie bildet einen dunkeln, blauschwarzen Niederschlag. Derselbe wurde bei 107° getrocknet.

0,1121 g gaben 0,0108 CaO .

	Berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Ca}$	Gefunden
Ca	6,8	6,9

Die *Kupferverbindung*, $(\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Cu}$, ist ein fast schwarzer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

I. 0,1225 g gaben 0,0161 CuO .

II. 0,1000 g „ 0,0131 CuO .

	Berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Cu}$	Gefunden	
		I.	II.
Cu	10,3	10,5	10,4

3. Anhydrobisdiketohydrinden und Hydroxylamin.

In saurer Lösung verbindet sich Anhydrobisdiketohydrinden mit nur einem Molekül Hydroxylamin. Es wurde in Alkohol suspendirt und mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin einige Zeit erwärmt. Das *Monoxim*,

($C_{18}H_{10}O_2$):NOH, fiel in Form von gelben Nadelchen aus, die aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt wurden.

Es ist in Wasser nicht, in Alkohol schwer löslich, in Natronlauge löst es sich mit hellgelber Farbe. Einen Schmelzpunkt besitzt der Körper nicht, bei 210^0 beginnt er sich dunkel zu färben und zersetzt sich bei gesteigerter Temperatur, ohne zu schmelzen. Die Analyse ist durch die Schwerverbrennlichkeit erschwert.

- I. 0,1063 g gaben 0,2900 CO_2 und 0,0422 H_2O .
 II. 0,1611 g „ 0,4429 CO_2 und 0,0577 H_2O .
 III. 0,3351 g „ 13,2 ccm Stickstoff bei 24^0 und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_2N$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	74,7	74,4	75,0	—
H	3,8	4,4	4,0	—
N	4,8	—	—	4,3

Acetylderivat des Oxims.

Das Oxim wurde in kochendem Essigsäureanhydrid gelöst. Aus der rothen Lösung fiel nach einigem Stehen ein in gelben Blättchen krystallirter Körper aus, der sich beim Erhitzen allmählich dunkel färbte und über 180^0 zersetzte. Der Analyse zu Folge ist dies das Acetylderivat des Oxims.

- I. 0,1804 g gaben 0,4815 CO_2 und 0,0721 H_2O .
 II. 0,1431 g „ 5,3 ccm Stickstoff bei 23^0 und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_4N$	Gefunden
C	72,5	72,8
H	3,9	4,4
N	4,2	4,1

4. Anhydrobisdiketohydrinden und Phenylhydrazin.

Es ist bereits oben (I, S. 365) erwähnt worden, dass das Anhydrobisdiketohydrinden ebenso wie das Benzylidendiketohydrinden durch Phenylhydrazin gespalten wird und dass dieses Verhalten eine Stütze für die Eingangs aufgestellte Formel des Anhydrobisdiketohydrindens ist. Wendet man einen Ueber-

schuss von Phenylhydrazin an, so bildet sich bei dieser Spaltung das Doppelphenylhydrazon des Diketohydrindens nach folgender Gleichung:

Es ist einerlei, ob man die Ingredienzien in wässrig-essigsaurer oder alkoholischer Lösung oder auch direct aufeinander einwirken lässt. Als Beispiel sei folgender charakteristische Versuch angeführt.

Anhydrobisdiketohydrinden wird gepulvert in absolutem Alkohol suspendirt und eine alkoholische Lösung von etwas weniger als der berechneten Menge (vier Moleküle ¹³⁾ Phenylhydrazin hinzugefügt. Erwärmt man darauf auf dem Wasserbade, so löst sich zunächst fast alles Anhydrobisdiketohydrinden auf. Plötzlich entsteht dann ein dichter Niederschlag, dessen Menge sich beim Abkühlen der Flüssigkeit noch vermehrt. Er besteht aus dem erwähnten Doppelhydrazon, das von A. Kötze ¹⁴⁾ aus Diketohydrinden und zwei Molekülen Phenylhydrazin dargestellt worden ist. Man krystallisirt es am besten aus Alkohol um und erhält dann eine aus feinen etwas verfilzten Nadelchen bestehende Krystallmasse, die sich am Lichte fleischroth bis ziegelroth färbt. Der Schmelzpunkt liegt bei 171—172°; in concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz, die Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid intensiv blaugrün gefärbt. Eine Reihe von Präparaten verschiedener Darstellung wurden analysirt.

- I. 0,0987 g gaben 0,2801 CO₂ und 0,0498 H₂O.
- II. 0,1313 g „ 0,3711 CO₂ „ 0,0676 H₂O.
- III. 0,1320 g „ 19,6 ccm Stickstoff bei 20° und 746 mm Druck.

¹³⁾ Auch bei Anwendung von noch weniger Phenylhydrazin, z. B. zwei Molekülen, entsteht der Körper, doch bleibt hierbei ein Theil des Anhydrobisdiketohydrindens unverändert, den man durch verdünnte Natronlauge dem Reactionsproduct entziehen kann.

¹⁴⁾ Diese Annalen **252**, 73.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	77,3	77,4	77,1	—
H	5,5	5,6	5,7	—
N	17,2	—	—	16,7

Bei einem anderen Versuche mit nur einem Molekül Phenylhydrazin auf ein Molekül Anhydrobisdiketohydrinden wurde das Monophenylhydrazon des Diketohydrindens neben unverändertem Anhydrobisdiketohydrinden erhalten.

5. *Anhydrobisdiketohydrinden und wasserentziehende Mittel.*

Durch wasserentziehende Mittel wird Anhydrobisdiketohydrinden — selbst ein Condensationsproduct des Diketohydrindens — weiter condensirt. Es entsteht ein rother Körper nach der Gleichung

Wahrscheinlich ist indessen, dass die Formel $C_{18}H_8O_2$ vervielfacht werden muss. Das Product ist unlöslich in Alkali und überhaupt sehr indifferent. Bei 310^0 schmilzt es noch nicht. Am bequemsten ist die Darstellung mittels concentrirter Schwefelsäure, indem man verfährt, wie folgt. Anhydrobisdiketohydrinden wird mit einer reichlichen Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen und unter zeitweiligem Umschütteln einige Zeit stehen gelassen. Wenn nach einem Tage eine Probe der Lösung, in Wasser gegossen und mit überschüssiger Natronlauge versetzt, noch Rothfärbung zeigt, so ist noch unverändertes Anhydrobisdiketohydrinden vorhanden. In diesem Falle giesst man am besten die ganze Schwefelsäurelösung in Wasser, sammelt und trocknet den gelbrothen Niederschlag und lässt ihn abermals mit concentrirter Schwefelsäure stehen, bis eine in Wasser gegossene Probe der Lösung durch Natronlauge nicht mehr roth gefärbt wird. Giesst man nun die ganze Flüssigkeit in kaltes Wasser, so bildet sich ein rother Niederschlag, der aus heissem Benzol in dunkelrothen Nadelchen krystallisirt. Siedender Eisessig löst den Körper gleichfalls,

wenn auch wie Benzol in geringer Menge. Die übrigen Eigenschaften sind schon oben angegeben.

I. 0,0621 g gaben 0,1913 CO₂ und 0,0180 H₂O.

II. 0,0775 g „ 0,2405 CO₂ „ 0,0245 H₂O.

	Berechnet für n(C ₁₈ H ₈ O ₂)	Gefunden	
		I.	II.
C	84,4	84,0	84,6
H	3,1	3,2	3,5

Dasselbe rothe Condensationsproduct bildet sich beim Erhitzen des Anhydrobisdiketohydrindens mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° neben einer geringen Menge eines gelben, in Alkali gleichfalls unlöslichen Körpers. Analyse II ist mit einem auf diese Weise dargestellten Präparate ausgeführt worden. Dass sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat bildet, beweist zugleich die Abwesenheit von Hydroxylgruppen.

Ferner entsteht das rothe Condensationsproduct, wenn man Anhydrobisdiketohydrinden in Alkohol suspendirt und Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung einleitet. Doch wird dabei nicht alles Anhydrobisdiketohydrinden angegriffen. Durch diesen Versuch ist auch die Abwesenheit einer Carboxylgruppe nachgewiesen, die sich hätte verestern müssen.

Die Constitution des Anhydrobisdiketohydrindens.

Auf Grund der bisher festgestellten Thatsachen bildet sich dieser Körper aus dem Diketohydrinden höchst wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

Dieser Vorgang entspricht der Condensation von Benzaldehyd mit Diketohydrinden und hat deshalb von vornherein nichts

Unwahrscheinliches. Auffallen kann nur die grosse Leichtigkeit, mit der er sich schon in verdünnter wässriger Lösung abspielt.

Methyldiketohydrinden,

kann eine solche Condensation nicht erleiden, was mit den Thatsachen übereinstimmt.

Die angegebene Formel erklärt auch die Thatsache, dass das Anhydrobisdiketohydrinden eine schwache einbasische Säure ist, wie Acetessigester und die β -Diketone. Auffallend ist nur die intensive Farbe der Metallverbindungen. Von den ähnlich gefärbten Alkaliverbindungen des Phenolphthaleins unterscheidet sie sich dadurch, dass die Färbung durch überschüssige Alkalilauge nicht zum Verschwinden gebracht wird.

Die CH_2 -Gruppe hat überhaupt ähnliche Eigenschaften, wie im Diketohydrinden; das zeigt sich z. B. auch im Verhalten gegen Brom. Kötzle hat zwei Bromide erhalten, denen man die Formeln

zuertheilen kann. Die Thatsache, dass das Monobromid ohne Zersetzung in kalter Natronlauge, das Dibromid nur beim Erwärmen mit Natronlauge und unter gleichzeitiger Zersetzung löslich ist, steht mit den Formeln in Einklang.

Besonders wichtig ist aber das Verhalten des Anhydrobisdiketohydrindens gegen Phenylhydrazin. Es zeigt sich darin deutlich die Analogie mit dem Benzylidendiketohydrinden und dem Benzylidenacetessigester, wie bereits angeführt ist. Die beiden Moleküle Diketohydrinden müssen demnach ohne wesentliche Verschiebung ihrer Atomgruppierung zusammengetreten sein.

Auch die weitere Condensirbarkeit des Anhydrobisdiketohydrindens zu einem nunmehr in Alkali unlöslichen Producte darf als Stütze für die aufgestellte Formel angesehen werden, die noch eine reactionsfähige CH_2 -Gruppe zeigt.